

(DS)

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(VIGIL S. 179)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
2. JULI 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 881 791

KLASSE 120 GRUPPE 11

R 2354 IVd / 120

Dr. Otto Roelen, Oberhausen-Holten
ist als Erfinder genannt worden

Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.,
Oberhausen-Holten

Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 20. Januar 1940 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 30. Oktober 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 21. Mai 1953

- Die bedeutende technische Produktion an Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe legt die Verwertung dieser Stoffe für die Fettsäureerzeugung nahe. Die Kohlenoxydhydrierungsprodukte wurden daher bereits als Ausgangsstoffe für diese Produkte verwendet, wobei sie als solche der direkten Oxydation unterworfen wurden. Diese Darstellungsweise zeigt aber den großen Nachteil, daß nur annähernd 80 % des der Oxydation unterworfenen Materials in Fettsäuren umgewandelt werden, während der Rest zu unbrauchbaren Produkten, wie z. B. CO_2 , oxydiert wird. Ein derartiger Weg zur Gewinnung von Fettsäuren, ausgehend von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen, ist demnach mit bedeutenden Verlusten an wertvollen Substanzen verbunden.

Es ist des weiteren vorgeschlagen worden, niedrigmolekulare Fettsäuren durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserdampf an Olefine unter Verwendung von Katalysatoren herzustellen, wobei Temperaturen von rund 325° und Drücke von annähernd 700 at benötigt werden. Als Kontakte wurden hierfür Borfluorid, aliphatische Säurehalogenide, halogenierte aliphatische Monocarbonsäuren bzw. halogenierte aliphatische Monocarbonsäureester oder Aktivkohle in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure genannt. Die katalytische Beeinflussung der Umsetzung kann auch in der Weise erfolgen, daß sie in Gefäßen durchgeführt wird, deren innere Oberflächen mit einem Metall von mindestens 95 % Kupfergehalt überzogen sind. Bei diesen Umsetzungen, die nur an der Her-

stellung niedrigmolekularer Fettsäuren, wie Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, aus den um 1 C-Atom ärmeren Olefinen erläutert werden, erhält man nur Ausbeuten bis zu höchstens 75 %, obgleich durchweg Gasgemischungen verwendet werden, die 5 95 % CO und 5 % Olefin enthalten, in denen also das CO in einem Überschuß von rund 2000 % zum Olefin verliegt.

Es wurde nur erkannt, daß eine wesentliche Ver- 10 besserung der Ausbeute bei der Überführung von Olefinen in Fettsäuren möglich ist, wenn in grundsätzlicher Abwandlung der vorgenannten Arbeitsweise verfahren wird. Hierbei werden die Produkte der bei gewöhnlichen oder erhöhten Drucken und erhöhter 15 Temperatur durchgeführten Kohlenoxydhydrierung der Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und stark erhöhten Drucken im Gegenwart von Katalysatoren, wie sie bei der Kohlenoxydhydrierung selbst Verwendung finden, so lange unterworfen, bis 1 Mol der in dem Ausgangsgemisch enthaltenen Olefine etwa je 1 Mol Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgenommen hat. Die bei der Kohlenoxydhydrierung erhaltenen oleinhaltigen Reaktionsprodukte werden, gegebenenfalls nach Fraktionierung, der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Temperaturen von etwa 20 130° und stark erhöhten Drucken von etwa 150 at unterworfen. Nach Aufnahme von etwa je 1 Mol Kohlenoxyd und Wasserstoff durch 1 Mol Olefin wird 25 das erhaltene Gemisch in an sich bekannter Weise einer milden Oxydation unterzogen, worauf die entstandenen Fettsäuren aus dem Gemisch herausgenommen werden.

Werden Fraktionen der Kohlenoxydhydrierungs- 30 Produkte als Ausgangsstoffe verwendet, die als solche oder nach Aufbereitung als Dieselöle benutzt werden können, so lassen sich die nach der katalytischen Behandlung dieser Ausgangsstoffe mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe weiterhin als Dieselöle verwenden. In diesem Falle werden vor der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Anlagerung zweckmäßig diejenigen Anteile der Kohlenoxydhydrierungsprodukte von niedrigerem und höherem Molekulargewicht, die wegen ihrer Siedelage an 35 der Umsetzung nicht teilnehmen sollen, wie Benzin und Paraffin, herausgenommen. Die bei der Anlagerung nicht verbrauchten Anteile an Kohlenoxyd und Wasserstoff werden für neue Chargen der Anlagerung oder zur Kohlenwasserstoffsynthese verwendet. 40 Das erfundengemäße Verfahren bietet wesentliche technische Vorteile. Bei der Anlagerung von etwa je 1 Mol Kohlenoxyd und Wasserstoff an 1 Mol der im Ausgangsgemisch enthaltenen Olefine werden diese in Oxoverbindungen mit einem Kohlenstoffatom mehr im Molekül als die eingebrachten Olefine 45 umgesetzt, die alsdann durch milde Oxydation in die entsprechenden wertvollen Fettsäuren umgewandelt werden. Die Umwandlung eines Teils der Ausgangsstoffe in niedrigmolekulare, weniger wertvolle Oxydationsprodukte, wie sie bei der direkten Fettsäuregewinnung durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen 50 in weitgehendem Maße erfolgt, ist hierbei ausgeschlossen. Die nicht umgewandelten Kohlenwasser-

stoffe lassen sich entweder einer anderen technischen Verwendung, beispielsweise als Dieselöl, zuführen 65 oder können auch zwecks Umwandlung in den Prozeß zurückgeführt werden. Insbesondere die Oxydation der Olefine zu Kohlensäure, deren Bildung eine starke Belastung einer jeden technischen Durchführung der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu 70 Fettsäuren darstellt, ist beim erfundengemäßen Verfahren ausgeschlossen.

Aber auch gegenüber den Verfahren der direkten Gewinnung von Fettsäuren durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserdampf auf Olefine ist der 75 Vorteil einer wesentlichen Ausbeuteerhöhung gegeben. Während bei der Durchführung der hierfür genannten Verfahren höchstens Ausbeuten bis zu 75 % erhalten werden, beträgt die Ausbeute bei dem erfundengemäßen Verfahren zwischen 83 und 95 %. Durch 80 die direkte Erzeugung von Fettsäuren aus Olefinen durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserdampf ist technisch im übrigen in keiner Weise ein Vorteil gegenüber dem erfundengemäßen Verfahren hinsichtlich der Zahl der Arbeitsstufen gegeben. Das 85 vorliegende Verfahren gestattet die direkte Nutzbarmachung von Gasen, die technisch leicht zugänglich sind, nämlich Wassergas und Luft. Die bekannten Verfahren benötigen dagegen reines Kohlenoxyd, für 90 deren Herstellung aus Wassergas oder durch Verbrennen von kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Kohle oder Koks, mit Sauerstoff in jedem Falle zusätzliche technische Verfahrensstufen erforderlich sind. Da das erfundengemäße Verfahren die unmittelbare Verwendung von entsprechend gereinigten 95 technischen Wassergasmischungen gestattet und die Oxydation der in der ersten Stufe des Verfahrens erhaltenen Oxoverbindungen ohne weiteres mit Luft vorgenommen werden kann, so kann man von Kohle bzw. Koks über Wassergas, Oxosynthese und Luftoxydation zu Fettsäuren gelangen. Das bei den bekannten Verfahren benötigte Kohlenoxyd muß gleichfalls aus Kohle oder Koks hergestellt werden, wobei diese entweder zunächst in Wassergas übergeführt werden, aus dem auf technisch nicht einfache Weise 100 Kohlenoxyd erzeugt wird, oder Kohle bzw. Koks werden mit Sauerstoff, der in einem besonderen Arbeitsgang aus Luft zu gewinnen ist, zu Kohlenoxyd umgesetzt. Darauf werden Fettsäuren durch 105 Anlagerung von in eben angegebener Weise hergestelltem Kohlenoxyd und Wasserdampf an Olefine 110 gewonnen. Die Einsparung eines Verfahrensganges findet also bei der technischen Durchführung der bekannten Verfahren gegenüber derjenigen des erfundengemäßen Verfahrens nicht statt. 115

Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß die eingeführte $\text{CO}-\text{H}_2$ -Menge im Verfahren praktisch restlos umgesetzt wird, während bei den bekannten Verfahren das CO in ganz bedeutendem Überschuß zum eingeführten Olefin, und zwar in Mengen von 120 annähernd 2000 %, bezogen auf das angewandte Olefin, zur Anwendung gelangt, wodurch wesentlich verringerte Raum-Zeit-Ausbeuten und somit unverhältnismäßig vergrößerte Reaktionsräume gegenüber der Durchführung des erfundengemäßen Verfahrens bedingt sind. 125

Der erfindungsgemäßen Behandlung können sowohl Produkte mit höherem als auch niedrigem Gehalt an Olefinen unterworfen werden. Ist die Gewinnung eines möglichst großen Anteils an Fettsäure beabsichtigt, so werden naturgemäß Fraktionen mit hohem Olefingehalt verwendet. Hierbei kann das Verfahren derart gelenkt werden, daß der größte Teil der Olefine in Fettsäure übergeführt wird. Aber auch die Verarbeitung von Fraktionen mit geringem, beispielsweise 10 bis 15 %, betragendem Olefingehalt erweist sich als lohnend, da die von den Fettsäuren abgetrennten Produkte in einfacher Weise als hochwertige technische Produkte, z. B. Dieselöle, nutzbar gemacht werden können. Die verfahrensgemäß vorzunehmende Überführung der Fettsäuren in Alkalsalze gestattet die unmittelbare Trennung von Fettsäuren und Ölen.

Beispiel 1

10 kg eines synthetischen Kohlenwasserstoffgemisches, das durch Umsetzung eines CO und H₂ im Verhältnis 1:1,3 enthaltenden Ausgangsgases mit einem Rücklaufverhältnis von 1:3 über einen CO-Th-Mg-Kieselgur-Kontakt (100:5:8:200) bei 7 atü und 195 bis 210° erhalten wurde, im Siedebereich 185 bis 195° mit einer Hydrierjodzahl von 61, entsprechend einem Gehalt von 37 % Olefinen der MolkettgröÙe C₁₁, wurden bei 137° und 150 at in Gegenwart von 200 g Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt der Anlagerung von Wassergas unterworfen. Man erhielt 10,5 kg Rohaldehyd mit folgenden Kenndaten:

NZ = 0
VZ = 1
OHZ = 1,5
COZ = 62 40,8 %, Aldehyd C₁₂.

Dieser Rohaldehyd wurde in einem Intensivmischer 8 Stunden lang unter Zutritt von Luft geschlagen, wobei die Temperatur auf 42° anstieg und gegen Schluß der Behandlung wieder auf 35° gefallen war. Der Geruch nach Aldehyd war verschwunden, und das Produkt zeigte folgende Kenndaten:

NZ = 123 44 %, Fettsäuren C₁₁
VZ = 124
OHZ = 1
COZ = 0,5
JZ = 0.

Es wurden 10,3 kg Fettsäure-Neutralöl-Gemisch erhalten. Der Gehalt an Fettsäuren C₁₁ belief sich auf 4,54 kg.

Aus 3,7 kg Olefinen konnten theoretisch durch Wassergasanlagerung und nachfolgende Oxydation 4,81 kg Fettsäuren erwartet werden. Die Ausbeute, bezogen auf die nach der Hydrierjodzahl berechneten Olefine, belief sich auf 94,5 %.

Beispiel 2

23,7 kg Pentan-Penten-Gemisch von einem Siedebereich 30 bis 41° und der Jodzahl 195, enthaltend

12,8 kg Pentan, das aus einem in der im Beispiel x angegebenen Weise erhaltenen Umsetzungsgemisch abgetrennt ist, wurden in einem Steigrohrofen bei 150 at mit 0,8 kg Kobalt-Magnesium-Thorium-Kieselgur-Kontakt (100:10:5:200) bei etwa 140° mit Wassergas über 40 Minuten im Kreislauf geführt. Man erhielt 29,25 kg Rohaldehyd mit folgenden Kenndaten:

NZ = 0
VZ = 3
OHZ = 2
COZ = 147 52,5 %, Aldehyd C₆.

Dieser Rohaldehyd wurde in einem Rührautoklav 6 Stunden lang unter Zutritt von Luft geschlagen, wobei die Temperatur auf 30° gehalten wurde. Das erhaltene Produkt zeigte folgende Kenndaten:

NZ = 271 56,2 %, Fettsäure C₆
OHZ = 1
COZ = 1
JZ = 0.

Es wurden 31,3 kg Rohsäure erhalten. Der Gehalt an Fettsäuren betrug 17,6 kg.

Die Ausbeute an Fettsäuren, bezogen auf die nach der Hydrierjodzahl berechneten Olefine, belief sich auf 83 %.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, ausgehend von Kohlenoxydhydrierungsprodukten, die Herstellung beliebiger Mengen besonders wertvoller Fettsäuren in hoher Ausbente. Die erhaltenen Säuren zeigen einen hohen Verzweigungsgrad. Die aus den höheren Gliedern erhaltenen Seifen zeichnen sich durch erhöhte Netz- und Waschwirkung aus. Weiter haben die erfindungsgemäß erhaltenen Säuren einen um 25 bis 40° tieferen Stockpunkt, wodurch ihre Handhabung und Reindarstellung wesentlich erleichtert ist.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren aus Olefinen und Kohlenoxyd bei erhöhten Temperaturen und Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Kohlenoxydhydrierung erhaltenen oleinhaltigen Reaktionsprodukte, gegebenenfalls nach Fraktionierung, der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Temperaturen von etwa 130° und stark erhöhten Drucken von etwa 150 at unter Verwendung von Kontaktien, wie sie bei der Kohlenoxydhydrierung selbst Verwendung finden, unterworfen werden, bis die Olefinkohlenwasserstoffe auf 1 Mol etwa je 1 Mol Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgenommen haben, worauf das erhaltene Gemisch in an sich bekannter Weise einer milden Oxydation unterworfen und die hierbei erhaltenen Fettsäuren dem Gemisch entzogen werden.

TRANSLATION OF PARTS OF DE 881 791 (D5)

It has now been recognized that an essential improvement of yield in the conversion of olefins to fatty acids is possible if the abovementioned procedure is fundamentally modified. The products of carbon monoxide hydrogenation performed at usual or elevated pressures and elevated temperature are subjected to the action of a mixture of carbon monoxide and hydrogen at elevated temperatures and greatly elevated pressures in the presence of catalysts as are used in carbon monoxide hydrogenation itself, until 1 mole of the olefins contained in the starting mixture has absorbed about 1 mole of carbon monoxide and hydrogen each. The olefin-containing reaction products obtained in carbon monoxide hydrogenation are subjected, optionally after fractionation, to the action of carbon monoxide and hydrogen at temperatures of about 130° and greatly elevated pressures of about 150 atm. After absorption of about 1 mole of carbon monoxide and hydrogen each by 1 mole of olefin the obtained mixture is subjected to mild oxidation in known fashion, whereupon the resulting fatty acids are extracted from the mixture.

If fractions of the carbon monoxide hydrogenation products are used as starting substances, being used as such or after preparation as diesel oils, the hydrocarbon oils remaining after catalytic treatment of said starting substances of carbon monoxide and hydrogen can still be used as diesel oils. In this case those shares of the carbon monoxide hydrogenation products of lower and higher molecular weight that are not to participate in the reaction because of their boiling range, such as gasoline and paraffin, are expediently extracted before carbon monoxide-hydrogen addition. The carbon monoxide and hydrogen shares not spent during addition are used for new batches of the addition or for hydrocarbon synthesis.

The inventive method offers essential technical advantages. In the addition of about 1 mole of carbon monoxide and hydrogen each to 1 mole of the olefins contained in the starting mixture, the olefins are converted to oxo compounds with one carbon atom more in the molecule than the incorporated olefins, which are then converted by mild oxidation to the corresponding valuable fatty acids...

Example 1.

10 kg of a synthetic hydrocarbon mixture obtained by reacting a starting gas containing CO and H₂ in a ratio of 1:1.3 with a reflux ratio of 1:3 via a CO-Th-Mg-siliceous earth contact (100:5:8:200) at 7 atm. gauge and 195 to 210°, in the boiling range 185 to 195° with a hydrogenating iodine value of 61, corresponding to a content of 37% olefins with the molecular size C₁₁, was subjected to addition of water gas at 137° and 150 atm. in the presence of 200 g cobalt-thorium-siliceous earth contact. The result was 10.5 kg raw aldehyde with the following characteristic values:

NV	= 0
VV	= 1
OHV	= 1.5
COV	= 62 40.8% aldehyde C ₁₂

Said raw aldehyde was beaten in a rapid mixer in the presence of oxygen for 8 hours, the temperature rising to 42° and dropping to 35° toward the end of treatment. The smell of aldehyde was gone and the product had the following characteristic values:

NV	= 123 44% fatty acids C ₁₂
VV	= 124
OHV	= 1
COV	= 0.5
IV	= 0

The result was 10.3 kg fatty acid-neutral oil mixture. Content of fatty acids C₁₂ was 4.54 kg.

From 3.7 kg olefins 4.81 kg fatty acids could be theoretically expected by water gas addition and subsequent oxidation. The yield based on olefins calculated according to hydrogenating iodine value was 94.5%.

Claim: A method for producing fatty acids from olefins and carbon monoxide at elevated temperatures and pressures, characterized in that optionally the olefin-containing reaction products obtained in carbon monoxide hydrogenation are subjected, optionally after fractionation, to the action of carbon monoxide and hydrogen at temperatures of about 130° and greatly elevated pressures of about 150 atm. using contacts as are used in carbon monoxide hydrogenation itself until the olefin hydrocarbons have absorbed about 1 mole of carbon monoxide and hydrogen each per 1 mole, whereupon the obtained mixture is subjected in known fashion to mild oxidation and the resulting fatty acids are withdrawn from the mixture.